

УДК 678.5.046

Мікротвердість полімерних композційних матеріалів на основі поліепоксида ЕД-20, після кліматичного старіння

А. В. Касперський, Р. В. Подлесний, В. І. Троць, В. О. Горбачов
(Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова)

АНОТАЦІЯ.

АВСТРАКТ.

Старіння полімерів — сукупність хімічних та фізичних перетворень, що відбуваються в полімері при експлуатації, переробці або зберіганні, що приводять до втрати ними комплексу корисних властивостей. При старінні полімер підпадає під вплив різноманітних факторів (тепла, світла, проникаючої радіації, кисню, вологи, агресивних хімічних сполук), що створює умови для ініціації та розвитку хімічних реакцій. За звичай при старінні протікають процеси двох типів: деструкція та зшивання макромолекул.

Твердість є однією з основних властивостей полімерів, необхідних при виготовленні композитних матеріалів на їх базі.

Під твердістю полімерів, як правило, розуміють їх здатність чинити опір вміщенню інших тіл в середину матеріалу. Її оцінюють, співвідносячи силу, під дією якої вміщується індентор, до розміру відбитку, що утворився при вміщенні. Розміри відбитку зазвичай визначають, коли зразок знаходиться під навантаженням. При визначенні твердості спочатку дають невелике попереднє навантаження для встановлення початкового положення індентора на зразку; потім прикладається основне навантаження, зразок витримується під її дією, вимірюється глибина вміщення, після чого основне навантаження знімається. При однаковій схемі різноманітні методи визначення твердості пластмас розрізняються по значенням навантаження та глибин вміщення, часу прикладання навантаження та форми індентора.

Твердість визначають по Брінеллю, Роквеллу, Шору та інш.

Твердість матеріалу, головним чином, визначають кристалографічні фактори — тип структури, природа хімічного зв'язку. Структура кристалічних та аморфних полімерів неоднорідна: області щільної упаковки чергуються з областями рихлої, дефектної структури.

Структурно-фізична мікронеоднорідність твердих полімерів виявляється в широкому спектрі релаксаційних властивостей полімеру, який свідчить про наявність в твердих полімерах рухів різного масштабу, частоти, амплітуди.

З точки зору старіння твердих полімерів ці особливості приводять до ряду важливих наслідків. По-перше, структурна фізична мікронеоднорідність створює неоднорідний розподіл реагентів в полімерній системі. Так, низькомолекулярні речовини (кисень, продукти окислення, стабілізатори та ін.) концентруються переважно в аморфних частинах полімеру; так само локалізуються найбільш реакційноздатні елементи макромолекул (окислені групи, ненасичені зв'язки і т.д.). Локальні концентрації реагентів можуть суттєво відрізнятись від середніх, а відповідно і локальні швидкості хімічних реакцій повинні відрізнятись від середніх. По друге, структурна мікронеоднорідність приводить до широкого розподілу областей в полімері, з різними частотами молекулярних рухів, тому результат молекулярно-частотного розподілу - широкий набір кінетичних констант та енергій активацій для елементарних реакцій, що протікають в різних областях полімера. По-третє, структурно-кінетична неоднорідність полімера й локалізація реагентів приводять до просторової локалізації хімічних реакцій старіння, до появи "мікрореакторів в яких інтенсивно розвиваються процеси старіння.

Ці особливості старіння твердих полімерів приводять до серйозних труднощів на шляху створення строгої кількісної теорії старіння.

Мікромеханічні дослідження є одним із методів структурного аналізу. Існує багато різних способів вимірювання твердості, проте метод визначення мікротвердості має суттєві переваги перед іншими.

Мікротвердість — це твердість матеріалу в його мікроскопічно малих об'ємах. Для визначення фізичної природи мікротвердості вимірюється мікротвердість ряду структур і отримані результати співставляються з кристалохімічними факторами (типом кристалічної решітки, валентністю, параметром решітки і т.д.). Встановлено, що твердість підвищується зі збільшенням валентності, координаційного числа атомів і ступеня ковалентності зв'язку.

Мікротвердість визначалась за допомогою приладу ПМТ-3, де в якості індентора використовується алмазна піраміда.

Твердомір ПМТ-3 являє собою електрично-світловий мікроскоп з навантажувальним обладнанням. Робочим органом є індентор - чотиригранна алмазна піраміда Віккерса, яка вдавлюється в досліджуваний зразок під деяким навантаженням і на певний час. Після вдавлювання на зразку залишається відбиток у вигляді правильного

ромба, діагоналі якого і треба виміряти. Для цього перехрестя ниток на мікрометричному окулярі підводять до вершини діагоналі таким чином, щоб точка перетину ниток збігалася з вершиною діагоналі а нитки окуляра співпадали з прилеглими сторонами ромба. Знявши покази, вимірюють протилежну діагональ виконуючи ті ж самі операції. Різниця показів протилежних вершин і буде довжиною даної діагоналі.

На поверхню зразка наносилось не менше 20 відбитків індентора. В роботі наведені середні значення H_v ; похибка їх визначення не перевищувала 2%. Було проведено дослідження мікротвердості ПКМ на основі смоли ЕД-20, з різним масовим вмістом наповнювача Cu та Ni . Діапазон масових концентрацій на 100 м.ч. смоли становив: від 0 до 100 м.ч. Кількість отверджувача ПЕПА становила: 10 м.ч. на 100 м.ч. смоли. Старіння проводилось протягом одного року в умовах теплового вологого клімату. Кліматичні умови старіння представлені в таблиці 1.

Таблиця 1.

М І С	Температура повітря			Відносна вологість			Опади мм	Час зволоження час	0°		Cl ⁻ 45° мг/ (м ² ·доба)
	°C			%					Радіація МДж/м ²		
	макс	мін	серед	макс	мін	серед			Σ	УФ	
7	30,2	16,2	23,8	98	42	81	148,1	403,9	808,35	37,88	10,70
8	32,5	18,0	25,3	98	44	81	80,0	420,1	782,97	36,93	7,40
9	27,3	15,5	20,5	98	44	80	63,5	395,4	576,78	27,60	16,60
10	25,0	6,0	14,5	98	40	81	193,9	442,7	403,48	18,43	17,40
11	19,5	2,0	11,3	98	36	76	181,8	324,1	187,13	8,37	66,00
12	18,2	3,5	10,7	98	38	74	112,8	286,7	163,80	7,13	64,50
1	14,8	-4,0	5,6	98	41	80	181,9	359,9	118,59	5,69	47,80
2	14,0	-0,9	6,6	99	34	79	262,7	342,9	225,81	8,94	36,90
3	19,5	1,5	9,6	99	32	72	117,9	318,6	448,28	16,69	34,30
4	22,3	6,3	12,8	99	32	85	101,3	498,9	470,40	18,56	21,60
5	32,0	10,8	16,7	96	32	78	192,8	386,1	615,34	25,70	32,30
6	29,0	14,3	22,0	96	40	82	51,8	429,5	780,50	26,72	8,00
*	32,5	-4,0	15,0	99	32	79	1698,5	4608,8	5581,43	238,64	30,30

Примітка. Час зволоження — розрахована тривалість часу зволоження поверхні при температурі (T) > 0°C та вологості (Rh) > 80% по ІСО 9223, 0° — визначення дози сонячної радіації в діапазоні 280 ÷ 2500 нм, УФ — величина дози УФ складової сонячної радіації в діапазоні 280 ÷ 390 нм, CL^- — швидкість осадження хлоридів на поверхню, розташовану під кутом 45° до лінії горизонту, визначалась методом сухого полотна, * — дані середні, абсолютні або сумарні за період старіння.

Навантаження становило 10 г, час витримки 180 с. Результати вимірювань мікротвердості (кг/мм²) представлені в таблиці 2.

Таблиця 2.

Наповнювач, м.ч.	0	0,5	1	2	5	10	20	50	100
Cu	14,62	12,65	14,89	14,93	12,71	14,15	20,07	12,06	10,21
Ni	14,62	12,40	31,71	10,48	14,01	-	-	-	-

Як видно з таблиці 2 мікротвердість досліджуваних композицій до концентрацій 1 м.ч. змінюється симбатно, причому мікротвердість ПКМ з нікелем має менші значення ніж мікротвердість ПКМ з міддю. Для композицій з міддю найбільших значень мікротвердість набуває при вмісті наповнювача 20 м.ч., в той час як для композицій з нікелем максимальне значення мікротвердості має ненаповнений зразок. Вміст 100 м.ч. міді та 2 м.ч. нікелю призводить до помітного погіршення мікротвердості композицій. Уведення 1, 2, 10 м.ч міді в полімерну матрицю несуттєво впливає на значення мікротвердості композицій, відносно значення для ненаповненого зразка. Зниження мікротвердості для ПКМ з міддю спостерігається для концентрацій що відповідають значенням 0.5, 5 та 50 м.ч.

Це можна пояснити значною дефектністю поверхні високонаповнених композицій, в яких суттєво зруйнована структура під впливом кліматичного старіння. Таким чином, пластична деформація аморфних полімерів при мікродавлюванні пов'язана з одним із компонентів структури, а саме з рихлоупакованою матрицею, що містить флуктуаційний вільний об'єм. Існує деякий квазірівноважний стан що відповідає тривимірності областей локалізації надлишкової енергії. Мікротвердість контролюється ступенем відхилення структури полімера від цього стану.

Література

- [1] Sanditov D.S., Kozlov G.V, Belousov V.N. Lipatov Yu.S. // Ukr. Polimer J. — 1992, V.1, N3-4. — P.241-258.
- [2] Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. — Новосибирск: Наука, 1994. — 279 с.
- [3] Сандитов Д.С. // В кн.: Новое в области испытания на микротвердость. — М.: Наука, 1974. — С. 236-241. /Под. ред. док. физ.-мат. наук А.М. Ельяшевича. — Л.: Химия, 1990. — 432 с.